

Abstract of JP 2007112910 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic inorganic complex which can form films maintaining a low dielectric constant and capable of achieving higher mechanical strengths, to provide a film comprising the organic inorganic complex, and to provide a method for producing a semiconductor device using the film. ; **SOLUTION:** This method for producing an organic inorganic complex comprises hydrolyzing and dehydratively condensing a cross-linking compound represented by formula (1) (M is Si or the like; X is -O- bond participating in cross-linking, or the like; R¹ is a divalent group containing a cyclic hydrocarbon or its derivative at a non-terminal portion; R² is methyl or the like; n₁, n₂ are each an integer of 0 to 2). ; **COPYRIGHT:** (C)2007,JPO&INPIT

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-112910

(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 6/10		7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-257012	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月14日	(72) 発明者	赤松 靖生 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
		(72) 発明者	片野 知佳子 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
		(72) 発明者	湯浅 茂樹 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54) 【発明の名称】 歯科用印象材

(57) 【要約】

【構成】 硫酸カルシウム及び流動パラフィン、1-オクタノール等の有機溶剤を主成分とする硬化材ペースト (A)、並びにアルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム等のアルギン酸塩及び水を主成分とする基材ペースト (B) からなる歯科用印象材において、殺菌処理された基材ペースト中にソルビン酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム等の非芳香族系カルボン酸塩を0.05～2.0重量%含有させることを特徴とする歯科用印象材に関する。

【効果】 本発明において、殺菌処理され且つ非芳香族系カルボン酸塩を含有する基材ペーストはかびの発生が抑えられる。また、その結果、ペースト中の粉成分が水と分離することなく安定に保存することができる。さらに、該基材ペーストと硬化材ペーストを混合練和して印象材として供給する場合に、寒天接着性が高いものが得られ、その結果精密な印象を採得することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸カルシウム及び有機溶剤を主成分とする硬化材ペースト、並びにアルギン酸塩及び水を主成分とする基材ペーストからなる歯科用印象材において、殺菌処理された基材ペースト中に該基材ペーストに対して0.05～2.0重量%の非芳香族系カルボン酸塩を含有することを特徴とする歯科用印象材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルジネート系印象材、特に歯科用印象材に関し、かびの発生がなく、寒天接着性の高い印象材を提供する。

【0002】

【従来の技術】 アルギン酸塩と硫酸カルシウム等の2価の金属塩を主成分とする印象材は、アルギン酸塩印象材あるいはアルジネート系印象材と称されて、主として歯牙の型取りのために使用されている。

【0003】 アルギン酸塩系印象材には粉末状とペースト状の2種類がある。ペースト状のアルギン酸塩系印象材では、アルギン酸塩、水、不活性粉体等を成分とする基材ペーストと、硫酸カルシウム、硬化調整剤、有機溶媒等を成分とする硬化材ペーストの二種類のペースト状物を混合して用いられる。

【0004】 また、さらに精密な印象を採得するには寒天印象材を曲面に塗布した後、その上にアルギン酸塩系印象材を重ねて圧接する方法、つまり寒天・アルジネート連合印象法が採用される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ペースト状のアルギン酸塩系印象材における基材ペーストには、水、アルギン酸塩を含んでいるため、かびが発生しやすい。このかびの発生を抑えるために一般に知られている防かび剤を添加する。

【0006】 ところが、かび発生を抑えることができる量の防かび剤を添加した基材ペーストを用いると寒天印象材とアルギン酸塩印象材との接着性（以下これを寒天接着性という）が低下するという問題が発生した。

【0007】 すなわち、従来のアルギン酸塩印象材では、かびの発生を抑え、しかも寒天接着性を高くする必要があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記技術課題を解決すべく鋭意研究を行って来た。その結果、殺菌処理と非芳香族系カルボン酸塩を用いることによりかびの発生を抑え、かつ寒天接着性の高い印象材となることを見出し、本発明を完成し、ここに提案するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、硫酸カルシウム及び有機溶剤を主成分とする硬化材ペースト、並びにアルギン酸塩及び水を主成分とする基材ペーストからなる歯科印象材において、殺菌処理された基材ペースト中に該基

材ペーストに対して0.05～2.0重量%の非芳香族系カルボン酸塩を含有することを特徴とする歯科用印象材である。

【0010】 本発明で用いる硬化材ペーストは硫酸カルシウム及び有機溶剤を主成分とする。硫酸カルシウムとして、具体的には無水石膏、半水石膏、2水石膏等が用いられる。有機溶剤としては、デカン、ウンデカトン、ドデカン、テトラデカン、ケロシン、1-オクテン、シクロヘプタン、シクロナノン、流動パラフィン等の炭化水素；1-ヘキサノール、1-オクタノール、シトロネロール、オレイルアルコール等の脂肪族アルコール；ベンジルアルコール、メタクレゾール等の環式アルコール；ヘキサン酸、オクタン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪酸、その塩またはそのエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の非水溶媒が好適に用いられる。

【0011】 上記硬化材ペーストにおける有機溶媒と硫酸カルシウムの配合割合は、両者および必要に応じて配合される後述の任意成分を混合してペースト状になればよく一概に決定されないが、通常硫酸カルシウム100重量部に対して有機溶媒30～70重量部の範囲にある。

【0012】 本発明の基材ペーストに用いるアルギン酸塩としては従来のアルギン酸塩印象材に用いられている公知のものが何ら制限なく使用される。具体的に例示すれば、天然のコンブから抽出し中和して得られるアルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム等があげられる。

【0013】 基材ペーストにおける水とアルギン酸の配合量は、両者及び後述する任意成分を混合してペースト状になればよく一概に決定されないが、通常アルギン酸塩100重量部に対して水200～3000重量部の範囲にある。

【0014】 本発明の基材ペーストは殺菌処理が施される必要がある。殺菌処理する方法としては公知の方法が採用される。具体的には、次亜塩素酸またはそのナトリウム、カリウム塩、過塩素酸またはそのナトリウム、カリウム塩、過酸化水素等の殺菌剤を基材ペーストに含有させる方法、オゾン、プロピレンオキシド等の気体に暴露する方法、ガンマー線を照射する方法などの殺菌方法が挙げられる。これらの中で、殺菌剤を含有させる方法が単に殺菌剤を添加するだけで良く簡便で好ましい方法である。上記殺菌剤を基材ペーストに含有させる態様においては、含有させる量は殺菌に必要な量だけ添加すればよく、一般に基材ペースト中に0.1～3.0重量%の範囲が好ましい。添加量がこの範囲を越えるとゲル化時間が遅延する傾向にあるので好ましくない。

【0015】 基材ペーストに含有させる非芳香族系カルボン酸塩は公知のものが用いられる。具体的に例示すると、ソルビン酸、プロピオン酸、デヒドロ酢酸のカリウ

ム塩、ナトリウム塩等があげられる。これらは単独もしくは混合して用いることができる。非芳香族系カルボン酸塩の含有量は、かびの発生を抑えるために有効な量だけあればよく、一般に基材ペーストに0.05~2.0重量%の範囲が好ましい。非芳香族系カルボン酸塩の含有量が2.0重量%を越えると寒天接着性が低下する傾向にある。

【0016】本発明の印象材は、本発明の目的を損なわない範囲において上記主成分以外に、他の任意成分を必要に応じて添加してもよい。

【0017】基材ペーストにおいては、ゲル化初期の粘度を高めるために不飽和カルボン酸重合体を加えてもよい。該不飽和カルボン酸重合体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、グルタコン酸、アコニット酸、シトラコン酸、メサコン酸、チグリリン酸、フマル酸、アリルマロン酸、クロトン酸、ビニル酸等の不飽和カルボン酸の重合体およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩リチウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。特に好ましいのはアクリル酸の単独重合体あるいはアクリル酸と他の不飽和カルボン酸との共重合体であり、共重合体の場合は、アクリル酸を5~95モル%含むものが好ましい。また、不飽和カルボン酸重合体の分子量は特に限定されないが、一般には、重量平均分子量で1000~500000の範囲のものが好ましい。

【0018】不飽和カルボン酸重合体を添加する場合は、基材ペーストにおいて、通常不飽和カルボン酸重合体100重量部に対して水が2000~30000重量部の割合になるように配合される。

【0019】更に、基材ペーストにはペーストの粘度調整のため、充填材としてアルミニウム又はケイ素等に代表される金属又は半金属の酸化物又は水酸化物、粘土鉱物等を加えてもよい。該充填材の具体例として、珪藻土、タルク、シリカ、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【0020】一方、硬化材ペーストにおいては、印象材のゲル化を遅延させる目的でリン酸ナトリウム等のリン酸塩、あるいはシュウ酸あるいはその塩を加えてもよい。さらに、永久歪を小さくするためにマグネシア、酸化亜鉛を、またpH調整のためにケイフ化ナトリウムやチタンフ化カリウム等のフッ素化合物を、さらに粘度調整のため基材ペーストと同様な充填材を加えてもよい。また、硬化材ペーストにおいては、これらの粉成分を非水溶媒に分散させるために界面活性剤を添加してもよい。

【0021】基材ペーストおよび硬化材ペーストは、各々上述の構成成分をブラネタリーミキサーや、攪拌羽根付きの一般的な混合機で混合するするだけで調製できる。

【0022】基材ペーストと硬化材ペーストは印象を採

る前に、予め混合して、歯牙に塗布、圧接して用いられる。基材ペーストと硬化材ペーストの混合割合は、通常硬化材ペースト1重量部に対して基材ペースト1~4重量部の範囲である。

【0023】

【発明の効果】本発明において、殺菌処理され且つ非芳香族系カルボン酸塩を含有する基材ペーストはかびの発生が抑えられる。また、その結果、ペースト中の粉成分が水と分離することなく安定に保存することができる。

【0024】さらに、基材ペーストと硬化材ペーストを混合練和して印象材として供給する場合に、寒天接着性が高いものが得られ、その結果精密な印象を採得することができる。

【0025】

【実施例】以下に実施例をあげ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0026】実施例1

各粉末及び液成分を表1に示す組成で混合してペーストを調製した。防かび試験はJISZ2911に準じた方法により行った。なお、試験菌はアスペルギルス ニゲル ATCC 9642、ペニシリウム フニクロスム ATCC9644、クラドボリウム クラドスポリオイデス IF0B348、グリオクラジウム ビレンス ATCC9645、オーレオバシジウム プルランス IAMF24、等を用いた。

【0027】寒天接着性の評価は以下の方法により行った。基材ペースト2.5重量部に対して、表2の組成番号1に示す成分の硬化材ペースト1重量部の割合で23℃にて、10秒間混合練和する。その後すみやかに寒天印象材を義歯に流し、その上に上記混合練和物を圧接し、5分間放置した後に撤去し、以下に示す4段階での評価を行った。

【0028】◎：硬化した印象材を曲げても全く剥がれないか凝集破壊する。

【0029】○：硬化した印象材を曲げると寒天層の厚い部分だけが界面で剥がれる

△：硬化した印象材を曲げると寒天層が全部界面で剥がれる

×：手で触れると寒天印象材が簡単に剥がれる、または義歯から撤去時に義歯上に寒天印象材が残る

実施結果を併せて表1にまとめて示す。全実施例においてかびの発生がなく、かつ寒天接着性が高かった。

【0030】本実施例において。ポリアクリル酸水溶液としては20%水溶液を、過酸化水素水は30%水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムは有効塩素5%以上のものを使用した。また、界面活性剤は日光ケミカルズ製のデカグリン3-0を使用した。

【0031】

【表1】

5

6

表1 基材ペーストの組成(その1)

実験番号 組成(重量%)	1-1	1-2	1-3	1-4	1-6	1-7	1-8	1-9
アクリン酸ナトリウム ホウフッ酸水溶液 珪藻土 水酸化ナトリウム イソ交換水	3.4 5.1 13.7 0.4 77.4	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
次亜塩素酸ナトリウム 過酸化水素水 アセト酢酸ナトリウム フッ化カルボン酸ナトリウム カルボン酸ナトリウム	1.0 0 0 0.1 0.1	0.5 0 0 0.1 0.1	0.1 0 0 0.1 0.1	0.5 0 0 0 0.5	0.5 0 0 0.5 0	0.5 0 1.0 0 0	0 0.5 0 0.1 0.1	0 1.0 0 0.1 0.1
防かび性 寒天接着性 固液分離	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし

[0032]

[表2]

7
表2 硬化材ペーストの組成

8

組成番号 組成(重量%)	1	2	3
半水石膏	59.8	55.1	55.0
2水石膏	0	4.7	0
マグネシア	3.0	3.0	0
フッ化チタン酸カリウム	1.3	1.3	0
酸化亜鉛	4.7	0.9	5.0
リン酸ナトリウム	1.5	2.5	0.3
珪藻土	6.5	6.5	8.0
流動パラフィン	22.1	25.0	22.5
界面活性剤	1.1	1.0	0.9

【0033】比較例1

表3に示す組成で基材ペーストを調製した。実施例1と同様な方法で硬化材ペースト(表2の組成番号1)と混合練和して、ゲル化時間、寒天接着性を測定した。測定結果は表3に併せて示す。

【0034】使用したポリアクリル酸水溶液、過酸化水素水、次亜塩素酸ナトリウムは実施例1と同様である。本比較例より、殺菌処理だけではかびが発生し且つ固液

分離し、非芳香族系カルボン酸塩だけではかびの発生や固液分離に問題があり又多すぎると寒天接着性が悪くなり、非芳香族系カルボン酸塩に代えて芳香族系カルボン酸類を使用すると防かび性、寒天接着性、固液分離の全ての面で劣ることがわかる。

【0035】

【表3】

表3 基材ペーストの組成(その2)

実験番号 組成(重量%)	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
アルキル酸ナトリウム ホトリアル酸水溶液 珪藻土 水酸化ナトリウム イオン交換水	3.4 5.1 13.7 0.4 77.4	同左	同左	同左	同左	同左
次亜塩素酸ナトリウム 過酸化水素水 デヒドロ酢酸ナトリウム プロピオン酸ナトリウム リルビオン酸カリウム p-ヒドロキシ安息香酸エチル 安息香酸ナトリウム	2.0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0.1 0.1 0 0	0 0 0 0 3.0 0 0	1.0 0 0 0 0 0.5 0	1.0 0 0 0 0 0 0.5	0 1.0 0 0 0 0 0
防かび性 寒天接着性 固液分離	発生あり ◎ あり	発生あり ○ あり	発生なし × なし	発生あり △ あり	発生あり × あり	発生あり ◎ あり

【0036】実施例2

表4に示す組成の基材ペーストを調製し、実施例1と同様な方法で防かび試験を行い、さらに硬化材ペーストと混合練和し、寒天接着性を評価した。試験評価の結果も併せて表4にまとめて示す。

【0037】なお、表4中の実験番号3-1、3-2、3-3は表2中の組成番号1の硬化材ペーストと、表4中の実験番号3-4、3-5、3-6は表2中の組成番

40

号2の硬化ペーストと、表4中の実験番号3-7、3-8は表2中の組成番号3と組み合わせて混合練和して実験に供した。

【0038】使用したポリアクリル酸水溶液、過酸化水素水、次亜塩素酸ナトリウムは実施例1と同様である。

【0039】

【表4】

11

12

表4 基材ペーストの組成(その3)

実験番号 組成(重量%)	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
アルギン酸カリウム ホリブリン酸水溶液 珪藻土 水酸化ナトリウム イオン交換水	3.5 5.0 13.7 0.4 77.4	同左	同左	同左	4.5 0 15.0 0 80.5	7.0 0 15.0 0 88.0	4.5 8.0 12.0 0.6 75.9	2.0 3.0 12.4 0.2 82.4
次亜塩素酸ナトリウム 過酸化水素水 デヒドロ酢酸ナトリウム アロピオン酸ナトリウム ソルビン酸ナトリウム	2.0 0 0 0.5 0	0.5 0 0 0 0.5	0.1 0 0 0.1 0.1	0.5 0 0 0 0.2	0.5 0 0 0 1.0	0.5 0 0 1.0 0	0 0.5 0.5 0 0	0 1.0 0 1.0 0
防かび性 寒天接着性 固液分離	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし	発生なし ◎ なし	発生なし ◎ なし	発生なし ◎ なし	発生なし ◎ なし	発生なし ○ なし	発生なし ○ なし